

TI Thermosetting resin composition containing maleimide for electronic device

IN Nakamura, Shinya; Sakurai, Hiroko; Ogura, Ichiro

PA Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.

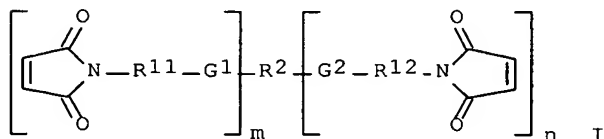
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

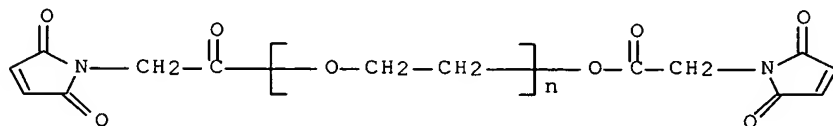
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2003221443	A2	20030805	JP 2002-21572	20020130
PRAI	JP 2002-21572		20020130		
GI					



AB The compn. contains (A) a maleimide I [R11, R12 = alkylene, cycloalkylene, arylalkylene, cycloalkylalkylene; G1, G2 = ester and/or urethane linkage; R2 = (poly)ether, (poly)ester, or (poly)urethane group with wt. av. mol. wt. (Mw) 100-100,000 involving linear alkylene, branched alkylene, OH-contg. alkylene, cycloalkylene, aryl, and/or arylalkylene; m, n = 1-5; 2 .ltoreq. m + n .ltoreq. 6] and (B) an amine or an epoxy resin optionally assocd. with a hardener. The compn., showing low stress and high adhesion to substrates, is prepd. as a material for an electronic device or a semiconductor packaging material, preferably, as an underfill. Thus, an underfill material comprising maleimide-terminated polytetramethylene glycol (Mw 200-300) 100, epoxy resin (Epiclon 850S) 100, 2-ethyl-4-methylimidazole 2, and fused silica 120 parts was applied on a bismaleimide-triazine resin substrate coated with a solder resist then a polyimide-coated semiconductor chip was mounted on the underfill layer and cured at 110-165.degree. for 5 h to give a test piece showing die shear strength 11 kg/(6 .times. 6 mm) at 240.degree..

CN Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-[(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)acetyl]-.omega.-[[ (2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)acetyl]oxy]-  
(9CI) (CA INDEX NAME)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-221443  
(P2003-221443A)

(43) 公開日 平成15年8月5日(2003.8.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 73/12		C 0 8 G 73/12	4 J 0 0 2
59/50		59/50	4 J 0 3 6
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 J 0 4 3
79/08		79/08	Z 4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-21572(P2002-21572)

(22) 出願日 平成14年1月30日(2002.1.30)

(71) 出願人 000007886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 中村 信哉

千葉県市原市諏訪2-7-5-310

(72) 発明者 桜井 宏子

千葉県千葉市稲毛区小仲台1-4-1-2  
-504

(72) 発明者 小椋 一郎

千葉県市原市不入斗614-56

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

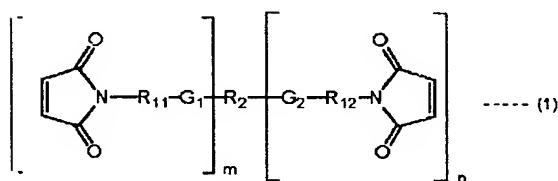
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 低応力性、高密着性という両特性に優れた半導体封止材、アンダーフィル材等の電子デバイス材料に好適な熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表わされるマレイミド化合物(W)とアミン系化合物(X)とを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物。

【化1】



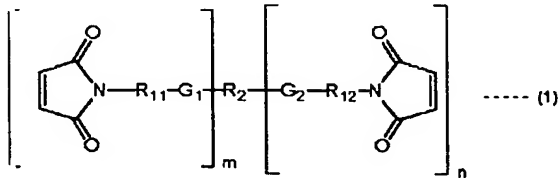
(式中、 $m$ 及び $n$ は、 $2 \leq m+n \leq 6$ であり、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基またはシクロアルキルアルキレン基からなる炭化水素結合を示す。また、 $G_1$ 及び $G_2$ はエステル結合またはウレタン結合を表わす。 $R_2$ は、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、水酸基を有するアルキレン

基、シクロアルキレン基、アリール基またはアリールアルキレン基からなる重量平均分子量100~1000、000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表わされるマレイミド化合物(W)とアミン系化合物(X)とを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物。

## 【化1】



(式中、 $m$ 及び $n$ は、各々独立した1～5の整数を示し、且つ $2 \leq m+n \leq 6$ であり、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基及びシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を示す。また、 $G_1$ 及び $G_2$ は各々独立にエステル結合及びウレタン結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合を示す。 $R_2$ は、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基を含む重量平均分子量100～1000、000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)

【請求項2】 前記マレイミド化合物(W)とエポキシ樹脂(Y)とを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 マレイミド化合物(W)、エポキシ樹脂(Y)とエポキシ樹脂硬化剤(Z)とを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】  $R_2$ が炭素数2～24の直鎖アルキレン基、炭素数2～24の分岐アルキレン基、または水酸基を有する炭素数2～24のアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基を含む重量平均分子量100～1000、000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を示すマレイミド化合物である請求項1、2または3記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 マレイミド化合物(W)が前記一般式(1)中の $m$ 及び $n$ がともに1であり、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ がアルキレン基、且つ $R_2$ が炭素数2～24の直鎖アルキレン基、炭素数2～24の分岐アルキレン基、または水酸基を有する炭素数2～24のアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合で結ばれた重量平均分子量100～1000、000の(ポリ)エーテル連結鎖である請求項1～4の何れか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 マレイミド化合物(W)が液状であることを特徴とする請求項1～5の何れか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 エポキシ樹脂(Y)が液状エポキシ樹脂

であることを特徴とする請求項2～6の何れか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 マレイミド化合物(W)とエポキシ樹脂(Y)の混合比率が、 $(W)/(Y) = 95:5 \sim 10:90$  (重量比)である請求項2～7の何れか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 マレイミド化合物(W)とエポキシ樹脂(Y)の混合物の粘度が $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下( $25^\circ\text{C}$ )であるの何れか一つに請求項2～8の何れか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項10】 電子デバイス材料用に調製された請求項1～9の何れか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項11】 半導体封止材用に調製された請求項1～9の何れか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項12】 アンダーフィル材用に調製された請求項1～9の何れか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化性樹脂組成物に関するもので、更に詳しくは、低応力性、密着性が優れた半導体封止材、アンダーフィル材等の電子デバイス材料に適する熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子・電気部品は、エレクトロニクス産業の発展とともに、その生産量も順調に伸びてきており、特に最近では、移動体通信機器、AV機器、情報機器等も加わり使用される分野も多岐になり需要が拡大しつつある。一方、機器の小型・軽量化に伴い、フリップチップ等の高密度ベアチップ実装が普及しているが、これらの用途では機械的・熱的ストレスを吸収して破壊や特性変化を防止する低応力性、またプリント基板等の部材との優れた密着性を有する熱硬化性樹脂材料が強く求められている。

【0003】従来、半導体封止剤、アンダーフィル剤等の電子デバイス材料には密着性に優れ、吸湿性の少ないエポキシ樹脂系材料が多く使用されている。しかし、エポキシ樹脂は基本的には固くて脆い材料であり、機械的・熱的ストレスを吸収する低応力性に劣る。そのため硬化時のストレス、またはチップや基板との熱膨張係数の差によって生じるストレスによりクラックが発生する等の問題が生じやすい。また密着性に優れたエポキシ樹脂においても、例えば、ビスマレイミド・トリアジン(BT)レジン基板への密着性は満足できるものではない。これらの難点を解決するために、エポキシ樹脂にマレイミド系化合物を加えた熱硬化性樹脂が提案されているが、低応力性、密着性に不十分であり、また耐熱老化性に問題がある。さらに耐熱老化性を改善すべく、特開平07-268068号公報において、芳香族系ビスマレイミド化合物を用い、さらにアルケニルフェノール系化

化合物を加えた熱硬化性樹脂が提案されている。しかしながら、前記特開平07-268068号公報の熱硬化性樹脂は低応力性および密着性の面では不十分であった。

【0004】

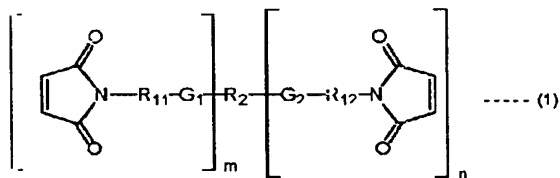
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、低応力性、高密着性という両特性に優れた半導体封止材、アンダーフィル材等の電子デバイス材料に適する熱硬化性樹脂組成物とその硬化物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記の分子量のポリエーテル構造、ポリエステル構造又はポリウレタン構造で連結されたマレイミド化合物を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は下記、一般式(1)で表わされるマレイミド化合物(W)とアミン系化合物(X)とを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物とその硬化物を提供する。

【化2】



(式中、m及びnは、各々独立した1～5の整数を示し、且つ $2 \leq m+n \leq 6$ であり、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基及びシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を示す。また、 $G_1$ 及び $G_2$ は各々独立にエステル結合及びウレタン結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合を示す。 $R_2$ は、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基を含む重量平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)

【0007】また、本発明は、前記マレイミド化合物(W)とエポキシ樹脂(Y)とを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物とその硬化物をも提供する。

【0008】また、本発明は、マレイミド化合物(W)、エポキシ樹脂(Y)とエポキシ樹脂硬化剤(Z)とを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物とその硬化物をも提供する。

【0009】また、本発明は、電子デバイス材料用、半導体封止材用、またはアンダーフィル材用に調製された前記の組成物をも提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の熱硬化性樹脂組成物で用いられるマレイミド化合物(W)において、一般式

(1)中のm及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが2以上6以下の整数となる化合物が好ましい。

【0011】前記一般式(1)中の $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基及びシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。ここで、アルキレン基は直鎖状であっても、分岐状であってもよく、また、アリールアルキレン基あるいはシクロアルキルアルキレン基は、各々、主鎖又は分岐鎖にアリール基又はシクロアルキル基を有しても良い。

【0012】前記 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基等の直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基等の分岐アルキル基を有するアルキレン基；シクロベンチレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基；ベンジレン基、2,2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニルエチレン基、1-フェニルテトラエチレン基、2-フェニルテトラエチレン基等の主鎖又は側鎖にアリール基を有するアリールアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基、2-シクロヘキシルテトラエチレン基等の主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基、等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0013】また、 $R_2$ は、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合、エステル結合及びウレタン結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた重量平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。 $R_2$ は、これらの連結鎖が繰り返しの単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であっても良い。 $R_2$ を表わす連結鎖を具体的に示すと、例えば、(a)炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2～24の分岐アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結

【0014】上記の連結鎖 (a) を構成する (ポリ) エーテル (ポリ) オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等のアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、などが挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、上記の連結鎖 (a) を構成する (ポリ) エーテル (ポリ) オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコール等の炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル (ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物) 等の多価水酸基化合物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0015】上記の連結鎖(b)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類、あるいはエチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等のアルキレングリコール類の、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性物、 $\gamma$ -ブチロラクトン変性物、 $\delta$ -バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物；アジピン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール等のポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコール等のポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオール等のポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）等の多価

水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸等のジカルボン酸とのエステル化物；グリセリン等の多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリド等の多価水酸基含有化合物、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】上記の連結鎖(c)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの2量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4(又は2, 6)ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチレン)シクロヘキサン等の脂環式ジイソシアネート、などのポリイソシアネートと、(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのウレタン化反応によって得られる(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0017】ポリイソシアネートと反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサングリオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等のアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物等が挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、ポリイソシアネートと反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコール等の

炭化水素系ポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)等の多価水酸基化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0018】上記の連結鎖(d)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートとしては、例えば、連結鎖(c)で掲げたポリイソシアネートと、(ポリ)エステル(ポリ)オールとのウレタン化で得られる(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0019】ポリイソシアネートと反応に用いる(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサングリオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等のアルキレングリコール類の、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；アジピン酸やダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールやメチルペンタングリオール等のポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール等のポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオール等のポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)等の多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸等のジカルボン酸とのエステル化物；グリセリン等の多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリド等の多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】上記の連結鎖(e)を構成する末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルとしては、例えば、(1)コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサン鳥カルボン酸等のポリカルボン酸と、(2)上記(a)で示した(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのエステル化で得られる末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】上記の連結鎖(f)を構成する末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エステル(ポリ)オール}エステルとしては、例えば、(1)コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキササンカルボン酸等のジヘキサカルボン酸と、(2)上記

(b)に示した(ポリ)エステル(ポリ)オールとのエステル化で得られる、末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エステル(ポリ)オール}エステル、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】上記の連結鎖(g)を構成する(ポリ)エポキシドとしては、例えば、(メチル)エピクロルヒドリンと、ビスフェノールAやビスフェノールF及びそのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；(メチル)エピクロルヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ビスフェノールなどと(メチル)エピクロルヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸又はピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオ

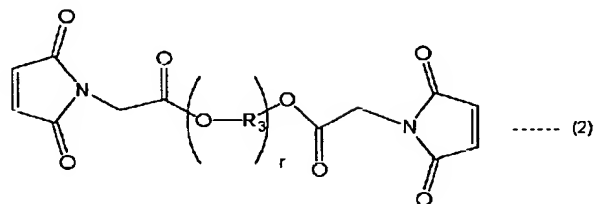
ールなどの脂肪族多価アルコールや、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエン等の脂肪族エポキシ樹脂、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】これらの中でも、 $R_2$ が炭素数2~24の直鎖アルキレン基、炭素数2~24の分岐アルキレン基、または水酸基を有する炭素数2~24のアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合、エステル結合及びウレタン結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた重量平均分子量100~100,000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を示すマレイミド化合物が好ましく、中でも特に、m及びnが1であり、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ がアルキレン基を示し、かつ $R_2$ が炭素数2~24の直鎖アルキレン基、炭素数2~24の分岐アルキレン基、または水酸基を有する炭素数2~24のアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合で結ばれた重量平均分子量100~5000の(ポリ)エーテル連結鎖を示すマレイミド化合物は低応力性及び密着性に優れた硬化物を容易に得ることができる点から好ましく、更に、100~1000がとくに好ましい。

【0024】これらのマレイミド化合物は特開平11-124403号公報及び特開平11-124404号公報に記載されている技術により合成することができる。

【0025】これらの一般式(1)で表わされるマレイミド化合物の中でも、下記一般式(2)で表わされる化合物が本発明の課題を解決する点から好ましい。

【化3】

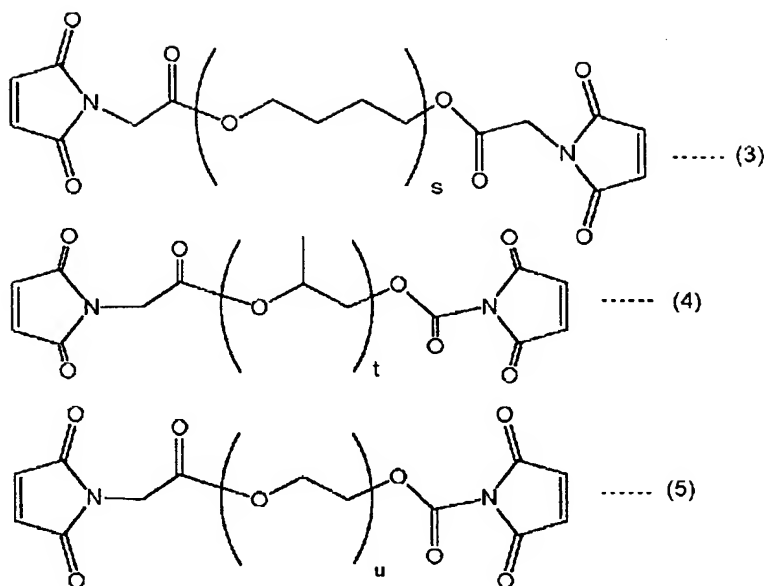


(式中、 $R_3$ は炭素数2~6のアルキレン基を、rは、1~100の繰り返し単位数を表わす。)

【0026】また、上記一般式(2)の中的具体例とし

ては、下記構造式(3)、(4)、(5)で表わされる化合物類が挙げられる。

【化4】



(式中、s、t、およびuはそれぞれ1～100の繰り返し単位数を表す。)

【0027】上記の化合物類の中でも、構造式(3)で表わされる化合物において、ポリオキシテトラメチレン連結鎖の重量平均分子量が100～3000であることが好ましく、更に100～500であることが特に好ましい。また、構造式(4)で表わされる化合物において、ポリオキシプロピレン連結鎖の重量平均分子量が100～3000であることが好ましく、更に100～500であることが特に好ましい。

【0028】前記構造式(3)において、ポリオキシテトラメチレン構造の重量平均分子量が、100～1000が好ましく、200～500であるものが、特に、好ましい。

【0029】本発明の熱硬化性樹脂組成物において用いられるマレイミド化合物(W)は、半導体液状封止材、アンダーフィル材等の用途において使用する場合には、組成物の粘度を低くできる点から常温で液状であることが好ましい。常温で液状のマレイミド化合物とは、例えば常温で固形のものでも液状のマレイミド化合物、又は液状エポキシ樹脂と混合することで常温で安定して液状を示す物を含む。

【0030】本発明の熱硬化性樹脂組成物において用いられるアミン系化合物(X)は1分子中に1個以上の1～3級アミノ基を有するものであれば特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂潜在硬化剤、またはエポキシ樹脂硬化促進剤として常用されているアミン系化合物が好ましい。具体例を挙げると、エポキシ樹脂硬化剤として用いられるジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族アミン類、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン等の脂環族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフ

ェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン類、各種ポリアミド樹脂ないしはそれらの各種変性物がある。またエポキシ樹脂潜在硬化剤として用いられるジシアンジアミド、 $BF_3$ -アミン錯体、各種グアニジン誘導体等がある。さらにエポキシ樹脂硬化促進剤として用いられるジメチルベンジルアミン等の三級アミン類、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、アミン金属塩類がある。その中でもイミダゾール類のようなエポキシ樹脂硬化促進剤として用いられる化合物は反応性が優れる点から特に好ましい。

【0031】本発明の熱硬化性樹脂組成物において用いられるエポキシ樹脂(Y)は特に限定されるものではないが、常温で液状であることが好ましい。常温で液状のエポキシ樹脂とは、例えば常温で固形のものでも常温で液状のエポキシ樹脂と混合することで常温で安定して液状を示す物を含む。また半導体封止材、アンダーフィル材等の用途に用いる場合は、加水分解性塩素量が1000ppm以下であることが望ましい。

【0032】エポキシ樹脂としては、前記の要件を満足するエポキシ樹脂であれば、特に限定されるものではないが、具体例を挙げると、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールプロパン型エポキシ樹脂等のトリフェノールアルカン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等があり、これらは単独でも混合して用いても差し支えない。この中でも流動性をさらに高める必要がある場合は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂や、分子蒸留処理されたビスフェノールA型エポ

キシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂等を用いることが好ましい。また耐熱性を高める必要がある場合はナフタレン型エポキシ樹脂や、ノボラック型エポキシ樹脂等を用い、耐湿性を高める必要がある場合はジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等を用いることが好ましい。さらに、n-ブチルグリシジルエーテル、バーサティック酸グリシジルエステル、スチレンオサイド、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル等のような通常のエポキシ樹脂の希釈剤として用いられるものを混合して用いても差し支えない。

【0033】前記マレイミド化合物(W)とエポキシ樹脂(Y)の混合比率は、低応力性及び密着性に特に優れた硬化物が容易に得ることができるところから、95:5~10:90重量%であることが好ましく、更に80:20~25:75重量%であることがより好ましい。

【0034】また、マレイミド化合物(W)とエポキシ樹脂(Y)の混合物の粘度は、アンダーフィル材等の用途において、フリップチップ実装型パッケージ中へアンダーフィル材を流動注入する際、気泡を巻き込みにくく、コーナー端部への充填不良が発生しにくい等点から20Pa・s以下(25℃)であることが好ましく、更に10Pa・s以下(25℃)であることがより好ましい。また、半導体液状封止材用途についても、気泡を巻き込みにくい点から、同様に20Pa・s以下(25℃)であることが好ましく、更に10Pa・s以下(25℃)であることがより好ましい。

【0035】本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂硬化剤(Z)としては、種々の化合物が使用できる。例えば、各種ノボラック樹脂をはじめ、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族アミン類、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン等の脂環族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン類、各種ポリアミド樹脂ないしはそれらの各種変性物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸等の酸無水物、またはジシアンジアミド、イミダゾール、BF<sub>3</sub>-アミン錯体、各種グアニジン誘導体等の潜在硬化剤などが挙げられる。硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂の一分子中に含まれるエポキシ基の数と、硬化剤中のアミノ基またはイミノ基、フェノール性水酸基等の活性水素基の数あるいは酸無水物基の数が当量付近となる量が一般的である。また、上掲されたような各種の化合物を硬化剤として用いる際には、さらに必要に応じて硬化促進剤を併用してもよい。硬化促進剤としては、例えばジメチルベンジルアミン等の三級アミン類、メチルイミダゾール等のイミダゾール類、またはア

ミン金属塩類等の有機金属化合物、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等の多価フェノール類などが挙げられ、公知慣用の各種の硬化促進剤であれば、いずれも使用できる。さらに必要に応じて、充填剤、着色剤、難燃剤、離型剤、カップリング剤、またはタール、ピッチ、アルキッド樹脂、フェノール樹脂等の公知慣用の各種添加剤成分を配合させることができる。それらのうち、かかる充填剤として、例えば、シリカ類、珪酸ジルコン、アルミナ、炭酸カルシウム、石英粉、酸化ジルコン、タルク、クレー、硫酸バリウム、アスベスト粉またはミルド・グラス等であり、上記着色剤として、例えば、カーボンブラックまたは各種の金属化合物等であり、また、上記離型剤として、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸金属塩類、天然ワックス類または合成ワックス類等であり、さらに、上記難燃剤として、例えば、三酸化アンチモンまたは、ヘキサブロモベンゼン等であり、さらにまた、上記カップリング剤として、例えば、アクリルシラン類、アミノシラン類またはエポキシシラン類等である。

【0036】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、マレイミド化合物(W)、エポキシ樹脂(Y)、エポキシ樹脂硬化剤(Z)、硬化促進剤、充填剤を同時に又は別々に必要により加熱処理を加えながら攪拌、溶解、混合、分散、脱泡させることにより製造することができる。これらの混合物の混合、攪拌、分散等の装置は特に限定されないが、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロール、ボールミル、プラネタリーミキサー等を用いることができる。これら装置を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0037】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明を詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されない。

<実施例1~4および比較例1~4>表1に示した配合を秤量し、3本ロールを用いて混練、分散後、真空脱泡処理を行いアンダーフィル材料を作製した。作製したアンダーフィル材料にて以下の試験を行った。結果を表1に示した。表中、配合成分および試験方法の詳細は下記の通り。

【0038】[配合成分]

(1) マレイミド化合物①：一般式(1)においてm=n=1、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>がメチレン基、G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>がエステル結合、R<sub>2</sub>が重量平均分子量200~300のポリテトラメチレングリコール連結鎖である化合物。

(2) マレイミド化合物②：ビス(4-マレイミドフェニル)メタン

(3) エポキシ樹脂①：ビスフェノールA型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製、商品名：EPICLON 850S、エポキシ当量188g/eq)。

(4) エポキシ樹脂②：ビスフェノールF型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製、商品名：EPIC

LON 830S、エポキシ当量169 g/eq)。

(5) エポキシ樹脂硬化剤：無水フタル酸（大日本インキ化学工業（株）製、商品名：EPICLON B-570、水酸基当量166 g/eq）。

(6) 2E4MZ：2-エチル-4メチル-イミダゾール

(7) BDMA：ジメチルベンジルアミン

(8) シリカ①：（合成溶融球状シリカで平均粒径7.9 μm）

シリカ②：（合成溶融球状シリカで平均粒径0.3 μm）

#### 【0039】【試験方法】

(1) 接着強度：プリント基板としてビスマレイミド-トリアジン（BT）レジン製基板上にソルダーレジスト（太陽インキ社製PSR-4000/CA-40）を形成したものを、チップとして表面にパッシベーション膜用ポリイミド（住友ベークライト社CRC-6050）を塗布したもの（6×6×0.38mm角）を用いた。プリント基板上にアンダーフィル材料を塗布し、チップをポリイミド塗布面とアンダーフィル材とが向き合う形で搭載し、110℃で3時間さらに165℃で2時間硬化した。硬化後DAGE製BT100を用い240℃で

の熱時ダイシェア強度を測定した。

(2) 反り：低応力性の尺度として以下の方法に従って反りを測定した。15×6×0.3mm（厚さ）のチップを厚さ200 μmの銅フレームにアンダーフィル材を用いて110℃で3時間さらに165℃で2時間硬化接着させ、チップの長手方向を表面粗さ計を用いて上下方向の変位の最大値を求めた。

(3) ヒートサイクル試験：80℃の熱盤上でアンダーフィル材料をフリップチップ実装パッケージに5分間注入させた後、110℃で3時間さらに165℃で2時間、オープン中で硬化して半導体パッケージを得た。この半導体パッケージに冷熱処理（-65℃/30分→150℃/30分 1000サイクル）を施して、超音波探傷機および断面研磨後の顕微鏡観察にて半導体チップとプリント基板界面との剥離、クラックの有無を確認した。なおチップの大きさは12×12mm角、0.3mm厚で、基板との間隙（スタンドギャップ）は60 μmである（試験数=10）。

#### 【0040】

#### 【表1】

表 1		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
配 合	マレイミド化合物①	200	100	100	100	-	-	-	-
	マレイミド化合物②	-	-	-	-	200	100	100	-
	エポキシ樹脂①	-	100	53	-	-	100	53	106
	エポキシ樹脂②	-	-	-	50	-	-	-	-
	エポキシ樹脂硬化剤	-	-	47	50	-	-	47	94
	2E4MZ	2	2	-	-	2	2	-	-
	BDMA	-	-	2	2	-	-	2	2
	シリカ①	60	60	60	60	60	60	60	60
	シリカ②	60	60	60	60	60	60	60	60
評 価	密着性 (kg/6×6mm)	11	15	14	16	1	3	2	5
	反り(ミクロン)	30	40	45	43	180	170	170	160
	ヒートサイクル試験	良	良	良	良	不良	不良	不良	不良

【0041】実施例1～4において、本発明のマレイミド化合物を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物は高密着性、低応力性、耐ヒートサイクル性に優れた硬化物を与えることが判明した。比較例1～3では、本発明のマレイミド化合物以外のマレイミド化合物（芳香族系ビスマレイミド化合物）を使用したため、密着性、低応力性、耐ヒートサイクル性のいずれも劣っていた。また比較例4では、本発明のマレイミド化合物マレイミド化合物を

使用しないため、密着性、低応力性、耐ヒートサイクル性のいずれも劣っていた。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明の（W）式1に示されるマレイミド化合物を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物は低応力性、高密着性という両特性に優れた硬化物を与えるので、それらが要求される半導体封止材、アンダーフィル材等の電子デバイス材料の用途に極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

H 0 1 L 23/31

Fターム(参考) 4J002 CC043 CD02X CD03X CD04X  
CD05X CD06X CM04W EL136  
EL146 EN036 EN046 EN076  
EN086 ER006 ET006 EU116  
FD140 FD143 FD146 GJ00  
GJ01 GJ02  
4J036 AA01 AC01 AC02 AC08 AD01  
AD08 AF01 AF06 AF15 AF27  
DB17 DB21 DB22 DC03 DC06  
DC09 DC10 DC31 DC40 DC45  
EA07 FB07 FB08 FB13 JA01  
JA06 JA07  
4J043 PA01 PA02 PB03 QC07 QC08  
RA08 SA06 SA07 SB01 UA35  
UB12 UB13 UB14 UB16 UB21  
WA07 XA06 ZA02 ZA33 ZB02  
ZB03 ZB47  
4M109 AA01 BA01 BA04 CA05 CA21  
EA02 EA08 EB02 EB04 EC04  
EC09